

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平2-147618

⑬ Int. Cl.³

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成2年(1990)6月6日

C 08 G 59/18
59/40
59/50
C 09 J 5/00

N J Y
N H X
N J A
J G R

8416-4 J
8416-4 J
8416-4 J
6944-4 J

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全5頁)

⑮ 発明の名称 エポキシ樹脂組成物及びそれを用いた接着方法

⑯ 特 願 昭63-303263

⑰ 出 願 昭63(1988)11月29日

⑱ 発 明 者 浦 塚 功 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電工株式会社内
⑲ 発 明 者 山 本 拓 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電工株式会社内
⑳ 発 明 者 細 川 敏 嗣 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電工株式会社内
㉑ 出 願 人 日東電工株式会社 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号

明 細 書

1. 発明の名称

エポキシ樹脂組成物及びそれを用いた接着方法

2. 特許請求の範囲

(1) (A) 常温で液状のエポキシ樹脂 100重量部
に対して、

(B) 平均分子量が 10000~100000のフェノ
キシ樹脂10~50重量部、

及び

(C) 硬化剤としてブロック化イソシアネー
ト及び/又はジシアンジアミドの微粉末を適
量、

含有してなるエポキシ樹脂組成物。

(2) 粘度が50℃で2000~20000ポイズ、100℃
で500ポイズ以下であり、80~100℃に加熱する
ことにより被着体に連続塗布可能な請求項1記載
のエポキシ樹脂組成物。

(3) (a) 請求項1記載のエポキシ樹脂組成物を
被着体に加熱塗布する工程、及び

(b) 被着体同士を貼り合わせた後、上記組

成物を加熱硬化させる工程

を含む接着方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、接着性のよいエポキシ樹脂に、高
分子量のフェノキシ樹脂を配合して高粘度にしたも
ので、高温で塗布でき、塗布後は形状保持が可能
で、特に耐シャワー性、耐風圧性等が要求される
工程での部品の仮止めや接着等に適したエポキシ
樹脂組成物に関する。

(従来の技術)

エポキシ樹脂は、電気絶縁性、耐熱性、防錆性、
接着性等の優れた特性を有しており、その使用形
態も液状、ペースト状、シート状、粉末状と種々
送るため、各種の分野で使用されている。

かかるエポキシ樹脂の用途の一つであるエポキ
シ樹脂系接着剤は、例えば自動車用、電気機器用
部品の接着、シール等に用いられている。

各分野における部品の製造工程においては、部
品をプレス加工した後組み立て、通常作業性良好

な液状エポキシ樹脂組成物を塗布し、次いで塗装工程にて温水シャワーで洗浄した後、電着塗装しそして加熱して塗料を焼き付けるとともに組成物を硬化させて接着を完了させることによって行われている。

(発明が解決しようとする課題)

しかしながら上記温水シャワーは、通常2～5 kg/cm²程度のシャワー圧にて行われ、その際組成物はまだ硬化していないため、シャワーによって組成物が垂れや流れを生じて脱落する恐れがあり、接着性や外観上問題があった。

また液状の代わりにシート状のエポキシ樹脂組成物を用いることも考えられるが、作業性が劣り、さらに複雑な形状を有する部位には適用できないという欠点があった。

一方、硬化剤の種類や添加量をかえて硬化反応速度をコントロールし、予備加熱にて組成物を増粘させて耐シャワー性を付与する方法が考えられるが、硬化剤の種類及び量、予備加熱条件等の選択が難しく、さらに組成物の貯蔵安定性にも劣る

という欠点があった。

(課題を解決するための手段)

本発明者らは上記の事情に鑑み鋭意研究した結果、液状エポキシ樹脂に高分子量のフェノキシ樹脂を混合することにより、高粘度の組成物が得られ、加熱により複雑な形状でも容易に塗布でき、予備加熱なしにシャワーに耐えることができることを見出した。

即ち本発明は、

(A) 常温で液状のエポキシ樹脂 100重量部に対して、

(B) 平均分子量が 10000～100000のフェノキシ樹脂10～50重量部、

及び

(C) 硬化剤としてブロック化イソシアネート及び/又はジシアンジアミドの微粉末を適量、

含有してなるエポキシ樹脂組成物、及びそれを用いた接着方法を提供する。

本発明のエポキシ樹脂組成物は、かかる組成物

を被着体に加熱しながら塗布し、シャワー等の外圧による組成物の垂れや流れを生じない接着層を形成させることができ、次の加熱工程により優れた特性を有する接着硬化層を得ることができる。

本発明における(A)成分は、常温で液状のエポキシ樹脂であれば特に限定されず、通常25℃で10～50000センチポイズの粘度を有する。また分子量は200～1000、エポキシ当量は100～500程度で、1分子中に平均1.5個以上、好ましくは平均2個以上のエポキシ基を有するものであればよい。また一部固型のエポキシ樹脂やゴム成分(ブタジエン-アクリロニトリル共重合体等)を、混合後の粘度が上記数値になる範囲内で併用することもできる。

上記(A)成分の具体例としては、グリシジル型、ビスフェノール型、ヘキサヒドロビスフェノール型、ノボラック型、ダイマー酸型等のエポキシ樹脂を単独もしくは2種以上混合して使用することができる。

また(B)成分としては、その平均分子量が10000

～100000、好ましくは20000～30000のフェノキシ樹脂が用いられる。平均分子量が10000以下の場合には組成物の増粘効果が得られず、一方、100000以上の場合には硬化物の架橋密度が小さくなりすぎて一般特性が低下する。

上記分子量は、ポリスチレンを基準物質とするゲルパーミエーションクロマトグラフィーによる数平均分子量をいう。以下、本発明における分子量も同様にして求めた値である。

上記フェノキシ樹脂は、ビスフェノールAとエピクロロヒドリンを反応させてなる直鎖状の高分子であり、可塑性、耐衝撃性等の優れた特性を示す。

本発明においては、エポキシ樹脂(A)成分)100重量部に対して、フェノキシ樹脂((B)成分)10～50重量部、好ましくは20～30重量部を配合する。10重量部より少ない場合はフェノキシ樹脂の添加による増粘効果が得られず、一方50重量部より多い場合は組成物の粘度が高くなりすぎて加熱塗布が困難になる。

前記エポキシ樹脂とフェノキシ樹脂の混合方法は、フェノキシ樹脂を粉末状にして混合することができ、特に150～180℃で熔融混合するのが増粘効果、硬化物特性等の点から好ましい。

また(c)成分としては、エポキシ樹脂と反応する化合物、例えばフェノール系、イミダゾール系でブロック化されたイソシアネート及び／又はジシアンジアミドの微粉末が用いられる。ブロック化イソシアネートの解離温度は、100～150℃で解離後ブロック体はオキシラン環及び側鎖の水酸基と反応し、イソシアネートは水酸基と反応して架橋する。

硬化剤の配合量は、使用するエポキシ樹脂(A)成分及び(B)成分の種類及び量、さらに使用する硬化剤の種類によって異なり、適宜設定することができ、エポキシ樹脂成分100重量部に対してブロック化イソシアネートは通常5～10重量部、ジシアンジアミドは通常5～12重量部程度を用いることができる。上記範囲以下の場合には、組成物の硬化後十分な架橋構造が得られず、硬化物の

特性が低下する恐れがあり、一方上記範囲以上の場合には、硬化後未反応の硬化剤が残り、硬化物の耐久特性が低下する恐れがある。

また本発明では、硬化温度が高く硬化時間が長くなる場合には、貯蔵安定性を損なわない範囲内で硬化促進剤を併用することもできる。この場合予備加熱時に一部硬化反応が進行し、組成物が増粘してもよい。

かかる硬化促進剤は特に限定されないが、例えばアルキル置換グアニジン系、3-置換フェニル-1,1-ジメチル尿素系、イミダゾール系、イミダゾリン系、三級アミン系、モノアミノピリジン系、アミンイミド系等を挙げることができる。

また本発明のエポキシ樹脂組成物に、塗装、加熱硬化後の特性を損なわない範囲内でシリカ、クレイ、石膏、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、石英粉、ガラス繊維、カオリン、マイカ、金属アルミ粉、アルミナ、水和アルミナ、水酸化アルミ、タルク、ドロマイト、ジルコン、酸化亜鉛、チタン化合物、モリブデン化合物、アンチモン化合物

等の充填剤、顔料、老化防止剤、その他の一般的に使用されている添加剤を用途や目的性状に応じて適宜配合することもできる。

また接着剤として使用する場合には、接着特性を向上させる目的でナイロン、塩化ビニル等を適量添加してもよい。

本発明の組成物は、上記の液状エポキシ樹脂、フェノキシ樹脂及び硬化剤に、必要に応じて任意成分を加えたのち、通常常温で混合、攪拌し、各成分を均一に分散させることによって得ることができる。

本発明のエポキシ樹脂組成物は、粘度が50℃で2000～20000ポイズ、100℃で500ポイズ以下の範囲にあり、ホットメルト型接着剤の塗布に用いられる市販の加熱熔融塗布装置にて塗布が可能である。この場合の塗布条件は、80～100℃に加熱熔融するのが好ましく、これ以下では粘度が高すぎて塗布困難となり、これ以上では装置内部で組成物の硬化が進み、ノズル、ホース等のつまりの原因となる恐れがある。

本発明は、上記エポキシ樹脂組成物を被着体に好ましくは前記条件で加熱塗布する工程、及び被着体同士を貼り合わせた後、上記組成物を加熱硬化させる工程を含む接着方法も提供する。

この際の硬化条件は、通常150～180℃で30～60分間程度であり、優れた接着特性が得られる。

また上記組成物は、油面鋼板に接着層が例えば100～300μmになるよう塗布し、鋼板を貼り合わせた後、室温にて溶接した場合でも加圧により接着層が変形し、溶接可能になる。この場合の溶接条件は、電流が6000A～12000A、加圧力100～300kg/cm²、通電時間10～20サイクルとするのが好ましい。

また貼り合わせた後、20～60℃で2～5kg/cm²程度の温水シャワーを浴びせても、組成物が高粘度を維持しているため、垂れやしみ出しがなく良好な外観を保持することができる。

また上記組成物は、油と比較的相溶性がよいため、油面鋼板同士の接合に優れており、構造用接着剤としても用いることができる。さらにアル

ミニウム、ガラス等とも密着性が良いため、銅板とアルミニウム、ガラスとアルミニウム等のような異種材料間の接着剤としても用いられる。

(発明の効果)

本発明のエポキシ樹脂組成物は、上記の構成としたため、加熱塗布するだけでシャワー圧や風圧等の外圧に耐えうる接着層を形成させることができる。またこの状態で部品を次工程に移動、運搬等をすることができ、作業性が向上する。

また上記組成物は高温にて反応する硬化剤を用いているため、貯蔵安定性が良好である。

本発明の組成物は、従来から接着剤が使用されている分野に使用できるばかりでなく、特に接着性、シール性が要求される各分野、例えば電気機器用、自動車用部材の接着、シール等において有効に使用することができる。

(実施例)

以下、本発明の実施例及び比較例を示す。

ここで部および%とあるのはいずれも重量部および重量%を意味する。

(シャワー条件)

温度	40℃
圧力	3 kg/cm ²
時間	1 分間
角度	上方から45°
距離	50 cm

(観察基準)

変化なし	○
ハミダシ、ヘコミあり	×

(3) スポット溶接性

上記接着剤を、油面銅板 (SPCC-SD; 100×25×1.6 mm) に 150~200 μm の厚みに 100℃ にて加熱塗布し、貼り合わせた後、加圧力 200 kg/cm²、通電時間15サイクル(60Hz)、電流7500 A の溶接条件にてスポット溶接を行ない、溶接性を評価した。

良好	○
可 (スパッタ発生、2 回で溶接可)	△
通電せず	×

(4) 貯蔵安定性

40℃露置気下で7日間の粘度変化及び樹脂の分

裂の配合にて、エポキシ樹脂とフェノキシ樹脂をあらかじめ 150~180℃ で3時間溶融混合した後、50~60℃ で硬化剤、充填剤等を混合し、二軸押出機を用いて分散させて、実施例1~5ならびに比較例1~3のエポキシ樹脂組成物からなる接着剤を得た。

かかる接着剤の組成物特性及び硬化物特性を表に合せて示す。なお硬化物特性は接着体として油面銅板を用い、180℃ で30分間硬化させて評価した。

なお各特性の評価方法および基準は以下の通りである。

(1) 粘度

高下式フローテスター CEF-100A (島津製作所製) を用いて温度50℃及び100℃にて測定した。

(2) 耐シャワー性

25×150×1 mm の銅板に上記接着剤を1 mm の厚みに100℃にて加熱塗布し、150×150×1 mm の銅板に貼り合わせた。この試験片に下記条件でシャワーし、接着剤のハミダシ、ヘコミ状態を観察した。

離を目視し、以下の基準で判定した。

粘度変化小、分離なし	○
3 倍以上に増粘した	×

(5) 塗布作業性

ホットメルトアブリケータ-2000型(ノードン製)を用い、90~100℃で銅板に塗布し、塗布可能か否かを調べた。

(6) 引張剪断接着力

JIS-K 6850に従い、油面銅板 (SPCC-SD; 100×25×1.6 mm) を用い、シングルオーバーラップにて23℃にて測定を行った。

(7) T 剥離接着力

被着体として油面銅板 (SPCC-SD; 200×25×0.8 mm) を用い、接着剤の厚みを0.15 mm として23℃にて測定した。

(以下余白)

表

			実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1	比較例2	比較例3
配 合	液状エポキシ樹脂	A	75	55	90	—	—	—	95	75
		B	—	—	—	70	75	40	—	—
	フェノキシ樹脂	C	25	—	10	30	25	60	—	25
		D	—	45	—	—	—	—	5	—
	硬化剤	E	8	8	8	10	—	8	8	—
		F	5	5	5	—	10	5	5	—
		G	—	—	—	—	—	—	—	10
	硬化促進剤	H	—	—	3	5	5	—	—	—
	充填剤	I	20	20	40	15	20	—	50	20
		J	2	2	3	2	2	—	4	2
	添加剤	K	1	1	—	1	1	1	—	1
組 成 物 特 性	粘 度 (ポイズ)	50℃	3500	12500	2250	4250	3150	35000 <	1670	3620
		100℃	45	75	59	25	26	150	34	29
	耐シャワー性		○	○	○	○	○	○	×	○
	スポット溶接性		○	○	○	○	○	×	○	○
	貯蔵安定性		○	○	○	○	○	○	○	×
	塗布作業性		良好	可	良好	良好	良好	不可	可	良好
硬 化 物 特 性	引張切断接着力 (kg/cm)		210	165	245	191	204	120	257	233
	T剥離接着力 (kg/25mm)		22	16	23	18	21	3	26	22

- A ビスフェノールA型エポキシ樹脂
平均分子量約380、エポキシ当量 185~195
- B ポリエチレングリコールグリシジルエーテル
平均分子量約400、エポキシ当量 185~215
- C フェノキシ樹脂
平均分子量約20000
- D フェノキシ樹脂
平均分子量約10000
- E ジシアンジアミド微粉末
- F イミダゾールブロック化イソシアネート
微粉末、解離温度 120℃
- G イミダゾール、C₁₁Z微粉末
- H ジクロロジメチル尿素系
- I アルミ粉末
- J アエロジル
- K シランカップリング剤

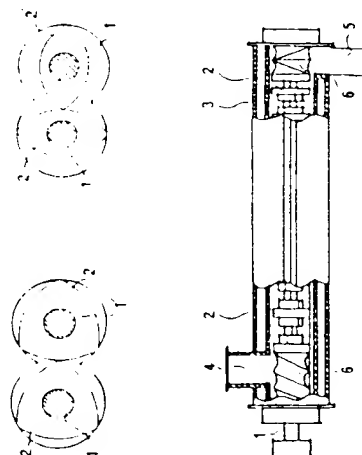
特 許 出 願 人
日 東 電 工 株 式 会 社
代 表 者 鎌 尾 五 朗

(54) POLYMERIZATION OF TRIOXAN

(11) 2-147616 (A) (43) 6.6.1990 (19) JP
 (21) Appl. No. 63-302789 (22) 29.11.1988
 (71) TORAY IND INC (72) SHOJI YAMAMOTO(2)
 (51) Int. Cl. C08G2 10

PURPOSE: To make it possible to polymerize trioxan without causing torque out of a reactor with an increased amt. of residence and a high polymn. conversion by feeding trioxan, a cyclic ether and a catalyst in a reactor consisting of a continuous stirring and mixing machine with a specified shape.

CONSTITUTION: A reactor for polymerizing trioxan consists of a biaxial self-cleaning mixer having a stirring shaft 1, a plurality of platelike paddles 2 and a jacket 3 for temp. control. Trioxan, a cyclic ether and a catalyst are fed from a feed part 4 to polymerize them and a polyacetal copolymer is taken out as a powder and granular form through a discharge port 5. In this machine, paddles with a thickness of 0.2-1.0 time as large as the major diameter of the paddle are used by combining them in the range of 20-100% of all the paddles except a screw. Trioxan can be polymerized without causing torque out of the reactor with an increased amt. of residence and a high polymn. conversion.

**(54) EPOXY RESIN COMPOSITION AND BONDING USING IT**

(11) 2-147618 (A) (43) 6.6.1990 (19) JP
 (21) Appl. No. 63-303263 (22) 29.11.1988
 (71) NITTO DENKO CORP (72) ISAO URAZUKA(2)
 (51) Int. Cl. C08G59/18, C08G59/40, C08G59/50, C09J5 00

PURPOSE: To make it possible to coat at elevated temp. and to improve adhesiveness and resistance to shower after coating by compounding a liq. epoxy resin, a phenoxy resin, and fine powder of a blocked isocyanate and/or dicyandiamide.

CONSTITUTION: 100 pts.wt. epoxy resin (a) with a viscosity (at 25°C) of 10-50,000cps, an epoxy equivalent of 100-500, 1.5 or more epoxy groups on average in the molecular and being liq. at ordinary temp. (e.g. bisphenol A type epoxy resin), 10-50 pts.wt. phenoxy resin (b) with an average MW of 10,000-100,000 obtd. by reacting bisphenol A with epichlorohydrin, a curing agent (c) consisting of fine powder of a blocked isocyanate and/or dicyandiamide and, if necessary, a curing accelerator, filler, etc., are compounded together to obtain the title compsn. with a viscosity of 2,000-20,000P at 50°C and 500P or smaller at 100°C and with which an object can be continuously coated by heating it at 80-100°C. After the objects are heat-coated with this compsn., they are jointed and adhered together by heat-curing.

(54) EPOXY RESIN COMPOSITION

(11) 2-147619 (A) (43) 6.6.1990 (19) JP
 (21) Appl. No. 63-300773 (22) 30.11.1988
 (71) SUMITOMO BAKELITE CO LTD (72) KENICHI YANAGISAWA(2)
 (51) Int. Cl. C08G59 20, C08G59.62, C08L63 00, H01L23 29, H01L23 31

PURPOSE: To improve moldability, printability, moisture resistance, thermal shock resistance, etc., by compounding a random-copolymerized silicone-modified epoxy resin, a specified curing agent, a silicone copolymer, a silicon rubber and a filler.

CONSTITUTION: A random-copolymerized silicone-modified epoxy resin (A) is obtd. by reacting an epoxy resin (a) of an epoxy equivalent of 150-250 and a softening point of 60-130°C, contg. a small amt. of ionic impurities and having two or more epoxy groups in the molecule with an organopolysiloxane (b) having a functional group reactive with the component (a). Separately, a random-copolymerized silicone-modified phenolic resin curing agent (B) is obtd. by reacting a phenol novolak resin (c) of an OH equivalent of 80-150 and a softening point of 60-120°C and contg. a small amt. of ionic impurities with an organopolysiloxane (d) having a functional group reactive with the component (c). A mixture of the components A and B, 0.1-2wt.% silicone copolymer (C) of an SP value of 7-9 based on the mixture, 1-20wt.% silicone rubber (D) of an SP value of 7-9 based on the mixture and an inorg. filler (E) are compounded together.